

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345037

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl. C08L 83/02
 C07C 49/92
 C08G 77/02
 C08K 5/56
 G02B 1/00
 H01S 3/06
 // C07D471/04
 C07F 5/00
 C07F 7/18

(21)Application number : 11-160475

(71)Applicant : UNIV OSAKA

(22)Date of filing : 08.06.1999

(72)Inventor : MACHIDA KENICHI

(54) COMPOSITE MATERIAL, ITS PREPARATION, AND METHOD FOR TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the luminescent performances, stability, and durability by forming an europium phenanthroline complex dispersion ORMOSIL composite material treated with hexamethyldisilazane.

SOLUTION: The reaction of a composite material prepared by dispersing a europium phenanthroline complex and an organic dye such as Rhodamine in an inorganic/organic matrix such as an ORMOSIL prepared by a wet sol-gel method is allowed to proceed in an alcohol solution of hexamethyldisilazane or its vapor to convert the silanol groups on the external surface or internal surface of the composite material into trimethylsiloxane groups to improve the stability of the composite material against a water vapor or a solvent. Further, the hydrophobicity treatment effects a decrease in the silanol group concentration, effects a decrease in a rate of the radiationless transition ascribable to the OH group stretching vibration causing the quenching of a rare earth complex and an organic dye molecule, and therefore effects an increase in the luminescent intensity of the composite material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-08111

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.05.2003

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-345037
(P2000-345037A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 83/02		C 0 8 L 83/02	
C 0 7 C 49/92		C 0 7 C 49/92	
C 0 8 G 77/02		C 0 8 G 77/02	
C 0 8 K 5/56		C 0 8 K 5/56	
G 0 2 B 1/00		G 0 2 B 1/00	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-180475

(22) 出願日 平成11年6月8日 (1999. 6. 8)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年3月1日 発行の「日本学術振興会 未来開拓学術研究推進事業 光科学 ニュースレター第2号 (第1回公開シンポジウム要旨集)」に発表

(71) 出願人 391016945

大阪大学長

大阪府吹田市山田丘1番1号

(72) 発明者 町田 憲一

大阪府箕面市栗生間谷西1-4-5-401

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

(54) 【発明の名称】 複合体とその調製法および処理法

(57) 【要約】

【課題】 安定性、耐熱性、発光強度を高める。

【解決手段】 ソルーゲル法により得た発光体分散ORMO SIL 複合体を、ヘキサメチルジシラザンで撥水化処理、あるいはアンモニウム処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ヘキサメチルジシラザンで処理された、ユウロビウムフェナントロリン錯体分散 ORMOSIL 複合体。

【請求項 2】ジシラザンで処理された、ユウロビウムβ-ジケトン錯体分散 ORMOSIL 複合体。

【請求項 3】希土類β-ジケトン錯体を含有する ORMOSIL 複合体。

【請求項 4】希土類β-ジケトン錯体をドーブした無機-有機ハイブリッド発光材料をゾルーゲル法により調製することを特徴とする複合体の調製法。

【請求項 5】希土類β-ジケトン錯体結合 ORMOSIL 複合体をアンモニウム水溶液で表面処理することを特徴とする複合体の処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ORMOSIL (Organically Modified Silicates) 複合体に関する。詳しくは、湿式ゾルーゲル法により誘導される有機成分と無機成分とがハイブリッド化した複合光学材料を中心に適用される。特に、優れた発光特性を有する希土類錯体および有機色素を導入した発光材料の発光効率、安定性および耐久性の向上に効果があり、高輝度蛍光体、レーザー発振用ロッドもしくは微小球、蛍光を利用した太陽光の集光板、光ファイバ用増幅器、などに主として適用できる。また、湿式ゾルーゲル法により誘導される無機-有機複合体は、シラノールと有機シラノールから誘導される ORMOSIL を中心にこれまで盛んに研究され、その良好な透明性から新しいガラス材料として注目され、酸素透過能を有するコンタクトレンズなどとして既に一部のものは実用化されている。また、未だ研究段階ではあるが、これらに優れた発光特性を有する希土類錯体および*

*有機色素分子を導入した複合体は、良好な機械的強度を兼ね備えることから新規な光学材料、例えば蛍光体、レーザー材料として注目されている。

【0002】

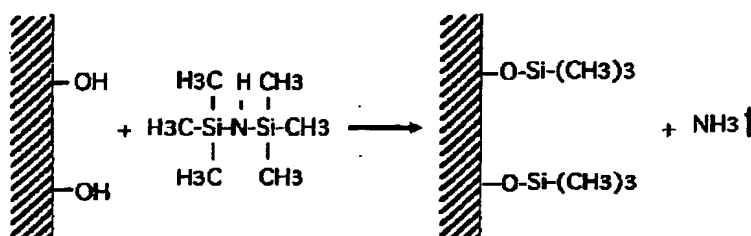
【従来の技術】しかしながら、ゾルーゲル法を用いて作製されるシリカ系ガラスは、内部にシラノール基が残存するため、水などを吸収し易く、マトリックスとしての安定性や透光性の低下、および内部に導入した色素や金属錯体の発光効率の低下原因となっていた。また、これらの複合体は湿式ゾルーゲル法により誘導されることに加え、系内に希土類錯体や色素分子などの有機化合物を含むことから加熱処理を施すことができず、多数のシラノール基が脱水縮重合されることなく依然として内部に残存する。このため既存の方法で得られた複合体は、このシラノール基のために熱、湿度、薬品などに侵され易く、本来の優れた光学的機能を十分に発揮するまでには至っていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、湿式ゾルーゲル法により誘導される ORMOSIL マトリックスに、優れた発光特性を有する希土類錯体および有機色素分子を導入した複合体を中心に、発光輝度の低下ならびに水、溶媒に対する耐久性の低下の原因となる複合体内部に存在するシラノール基を、ヘキサメチルジシラザン等を用いて、液相もしくは気相で処理することで【化1】に示す反応を誘発せしめ、複合体表面の効果的な撥水化により、所望の発光性能、安定性、耐久性を実現しようとするものである。

【0004】

【化1】



【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の構成は以下のとおりである。

(1) 複合体は、ヘキサメチルジシラザンで処理された、ユウロビウムフェナントロリン錯体分散 ORMOSIL 複合体である。

(2) 複合体は、ジシラザンで処理された、ユウロビウムβ-ジケトン錯体分散 ORMOSIL 複合体である。

(3) 複合体は、希土類β-ジケトン錯体を含有する ORMOSIL 複合体である。

(4) 複合体の調製法は、希土類β-ジケトン錯体をドーブした無機-有機ハイブリッド発光材料をゾルーゲル法により調製することを特徴とする。

(5) 複合体の処理法は、希土類β-ジケトン錯体結合 ORMOSIL 複合体をアンモニウム水溶液で表面処理することを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、湿式ゾルーゲル法により誘導される ORMOSIL マトリックスに、優れた発光特性を有する希土類錯体および有機色素分子を導入した複合

体内部に残存するシラノール基を、ヘキサメチルジシラザンを用いて液相もしくは気相で処理することで〔化1〕に示す反応を誘発せしめ、複合体表面の効果的な撥水化を促し、所望の発光性能と耐久性を実現する。

【0007】本発明は、 π 電子共役部位を有するビビリジル(bpy)、フェナントロリン(phen)およびこれらの誘導体、または、 β -ジケトン系化合物を配位子とするテルビウム(Tb)、ユウロビウム(Eu)などの希土類錯体、または、ローダミンなどの有機色素を、湿式ゾル-ゲル法により誘導され、優れた透光性と多様な屈折率を発現するORMOSILに代表されるシリカまたは有機シロキサンを主要成分とした無機-有機ハイブリッドマトリックスに導入、分散した複合体に残存するシラノール基を、ヘキサメチルジシラザンに代表される撥水化剤で希土類錯体および有機色素の本来の光学機能を損なうことなく処理し、トリメチルシロキサン基に変換することで、それら複合体の水、水蒸気もしくは溶媒に対する耐久性を飛躍的に向上させるものであり、上記に関連した撥水化処理を、ヘキサメチルジシラザンの液相または気相で行うことができる。

【0008】また、ヘキサメチルジシラザンなどの撥水化剤を用いた処理の際発生するアンモニアあるいは付加的に加えたアンモニアにより、希土類錯体配位子または有機色素分子の π 電子共役部位を安定化することで、希土類錯体あるいは有機色素の発光性能を促進することができる。

【0009】本発明では、湿式ゾル-ゲル法により希土類錯体と有機色素をORMOSILなどの無機-有機マトリックスに分散した複合体を、ヘキサメチルジシラザンのアルコール溶液中あるいは同蒸気中で〔化1〕の反応を進行させることにより、複合体の外あるいは内表面のシラノール基を効果的にトリメチルシロキサン基に変換し、水、水蒸気あるいは溶媒に対する複合体の安定性を飛躍的に向上させることができる。また、この撥水化処理によりシラノール基濃度が減少し、希土類錯体および有機色素分子の消光の原因となっていた、O-H基の伸縮振動に基づく無輻射遷移の割合を効果的に低減することができ、複合体の発光強度の大幅な増大をはかることが可能となる。さらに、撥水化処理の際に発生するアンモニアにより、希土類錯体の配位子および有機色素分子の π 電子共役部位が安定化され、同様に複合体の発光強度を大幅に増大させることができる。

【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。図1は、 π 電子共役部位を有するビビリジル、フェナントロリンおよびこれらの誘導体、または、 β -ジケトン系化合物を配位子とするテルビウム、ユウロビウムなどの希土類錯体、または、ローダミンなどの有機色素を、湿式ゾル-ゲル法によりORMOSILに代表されるシリカまたは有機シロキサンを主

要成分とした有機-無機ハイブリッドマトリックスに分散、導入した複合体を、ヘキサメチルジシラザンのアルコール溶液を乾燥雰囲気中、室温から60℃で数日間処理する(湿式法)、または、乾燥雰囲気あるいは真空封管中、室温から120℃で数日間処理する(乾式法)ことで、〔化1〕に示す反応に従い、シラノール基を希土類錯体および有機色素の本来の光学機能を損なうことなくトリメチルシロキサン基に変換し、複合体に撥水性を付与する工程図を示したものである。ここで、湿式法はマトリックス内に分散、導入した希土類錯体または有機色素が、ヘキサメチルジシラザン溶液の作製に使用するアルコールなどの溶媒に可溶でない場合に有効であり、簡便で温和な条件で〔化1〕に示す反応を進行させることができる。一方、希土類錯体または有機色素が溶媒に可溶な場合は乾式法が有効であり、複合体の乾燥と〔化1〕に示す反応を同時に行うことができる。

【0011】図2は、ゾル-ゲル法によりテトラエトキシシランとジフェニルジエトキシシランから作製したORMOSILマトリックス中に、塩化ユウロビウムフェナントロリン錯体を分散、導入した複合体粉末を、ヘキサメチルジシラザンのエタノール溶液中、室温で3日間処理した後、その蛍光スペクトル強度の初期値に対する経時変化を、未処理の試料のそれと併せて示したものである。撥水化処理した複合体粉末は、処理前のものに比べ大気中での発光強度の低下が著しく抑制された。これは、複合体内部に残存していたシラノール基が〔化1〕に示す反応に従い、トリメチルシロキサンに変換されることにより、試料が効果的に撥水化され、外部から錯体の無輻射遷移を誘発する水等の侵入が効果的に抑制されたためと考えられる。

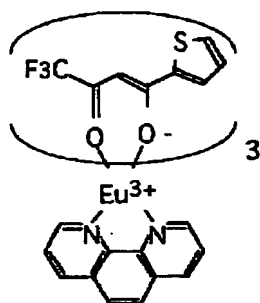
【0012】さらに、ユウロビウムフェナントロリン錯体($\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$)を分散したORMOSIL複合体をヘキサメチルジシラザンで、エタノール溶液中、60℃で1日間処理し、室温で、大気中に放置した場合にも、同様の結果が得られた。

【0013】また、ユウロビウム β -ジケトン錯体($\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$)を分散したORMOSIL複合体では、ジシラザンで処理することによりマトリックス内に残存する水が除去され、発光強度がさらに増大することが明らかとなった。

【0014】図3は、ゾル-ゲル法によりテトラエトキシシランとジフェニルジエトキシシランから作製したORMOSILマトリックス中に、塩化ユウロビウムトリテノイルトリフルオロアセトンモノフェナントロリン錯体〔化2〕参照を導入した複合体粉末を、ヘキサメチルジシラザンのエタノール溶液中、室温で3日間処理後、空气中、50℃で5時間乾燥して得られた試料の蛍光スペクトルを、処理前のものと併せて示したものである。

【0015】

【化2】

Eu(TTA)₃phen 錯体

【0016】励起スペクトルに見られる幅広いピークは錯体の配位子によるものであり、配位子からユウロビウムイオンへの効率的なエネルギー移動により、複合体は良好な赤色の発光を示した。特に、ヘキサメチルジシラザンで処理した複合体は、未処理のものとは比べ発光強度がおおよそ50%近くも増大した。これは、酸を触媒として得られたORMOSIL 複合体マトリックス中でケト型に異性化した希土類錯体の配位子が、撥水化処理の際発生するアンモニアのために当初のエノール型に戻り、これにより励起エネルギーの吸収、伝達に有利な π 電子共役部位が効果的に安定化されたためと考えられる。

【0017】図4は、図3で示した複合体粉末を大気中、5時間乾燥あるいは加熱処理した試料の、市販のランプ用蛍光体Y(P, V)O₄:Euに対する相対発光強度を、処理温度に対して図示したものである。

【0018】この図より、ヘキサメチルジシラザンにより撥水化処理された複合体は、未処理のものとは比べ熱安定性も向上した。特に、150℃での処理でも相対発光強度はおおよそ60%の高い値を維持していた。これより、得られた複合体の可視光域における高い透光性と良好な成型加工性は、これら複合体本来の優れた発光特性に基づく新規な光学材料を提供することができる。

【0019】希土類 β -ジケトン錯体含有ORMOSIL 複合体を調製して、その発光特性を調べた。ユウロビウム(III) β -ジケトン錯体と結合した透明ORMOSIL 複合体バルク材料を調製し、それらの発光特性を調べた結果、適当な条件下でアンモニウム水溶液で複合体粉末をに表面処理した場合、高相対発光強度の蛍光体を得られた(70%対Y(P, V)O₄:Eu)。ゾル-ゲル法は、[Eu(phen)₂]Cl₃と[Tb(bpy)₃]Cl₃等の希土類錯体をドーブした特殊な光発光無機-有機ハイブリッド材料、例えばORMOSIL 複合体を調製するのに効果的な方法であることがわかり、これらの複合体は高発光強度および耐熱性を示すことが分かった。しかし、ランタノイド β -ジケトンキレート含有ORMOSIL 複合体材料に関しては少数の研究者が研究したに過ぎなかった。実験では、テトラエ

トキシシラン (TEOS)、トリエトキシフェニルシラン (TEPS)、THF、エタノール、および水を、1-x:x:

4:2:4 (x=0.3-0.8)のモル比で混合したものを、希塩酸で触媒して、1時間還流し、DMF中に溶解したEu(III) β -ジケトン錯体を種々の量で、得られた均一なゾル溶液に添加した。その後、錯体ドーブゾル溶液を50℃で数日間維持し、固体化したORMOSIL 複合体材料を得た。スペクトロメータで、得られた蛍光体の発光特性を調べた。その結果、UV照射によりシャープ

な赤色発光を示す透明なORMOSIL 複合体バルク材料を、最適な調製条件下に得た。図5に、ORMOSIL マトリックスのTEOSとTEPSの前駆体組成物に対して、種々の量のEu(TTA)₃phen(TTA:テノイルトリフルオロアセトン)と結合した複合体材料の相対発光強度依存性を示す。複合体材料の発光強度は有機シランの量に応じて変動し、TEOS/(TEOS+TEPS)が0.4のとき、最大値であった。図中、Eu(TTA)₃phenの量をxmol%とし、aはx=1mol%、bはx=2mol%、cはx=3mol%の場合を示す。熱処理した試料の発光強度は250℃までの温度の上昇につれて徐々に減少した。しかし、ORMOSIL:Eu(TTA)₃phen複合体材料をアンモニウム水溶液で表面処理すると、発光強度が上昇した(〜70%対従来のランプ用蛍光体Y(P, V)O₄:Eu)。

【0020】

【発明の効果】本発明によると、複合体内部に残存していたシラノール基が撥水化され、外部から錯体の無輻射遷移を誘発する水等の侵入が効果的に抑制されると共に、マトリックス内に残存する水が除去される結果、処理前のものに比べ、大気中での発光強度の低下が著しく抑制され、かつ発光強度がさらに増大することが明らかとなった。また、アンモニウム水溶液で複合体の表面処理を行うことにより、発光強度が増大した。

【図面の簡単な説明】

【図1】希土類錯体または有機色素分子を分散、導入した無機-有機複合体の粉末あるいは成形体を撥水化処理する工程を示す図である。

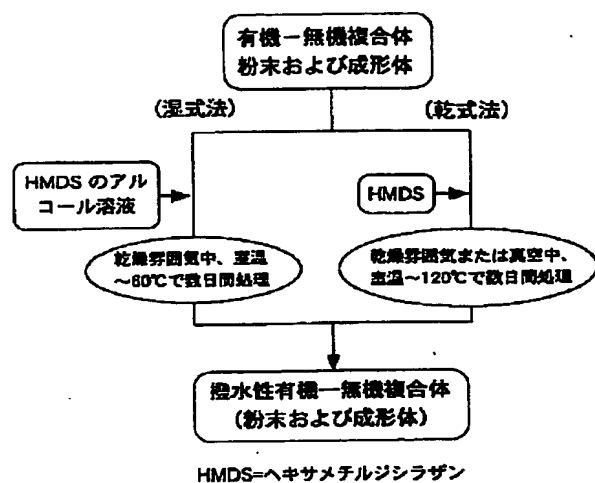
【図2】ヘキサメチルジシラザンで処理した複合体粉末について、蛍光スペクトル強度の初期値に対する経時変化を、未処理の試料のそれと併せて示した図である。

【図3】ヘキサメチルジシラザンで処理した複合体の蛍光スペクトル(b)を、処理前のもの(a)と併せて示した図である。

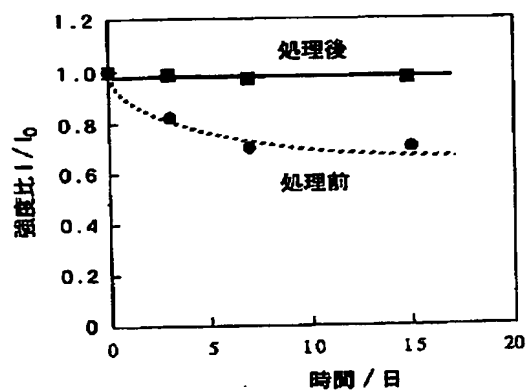
【図4】図3で示した複合体粉末について、市販のランプ用蛍光体Y(P, V)O₄:Euに対する相対発光強度を、処理温度に対して示した図である。

【図5】TEOS/(TEOS+TEPS)および錯体量に対するORMOSIL 複合体の相対発光強度依存性を示す。

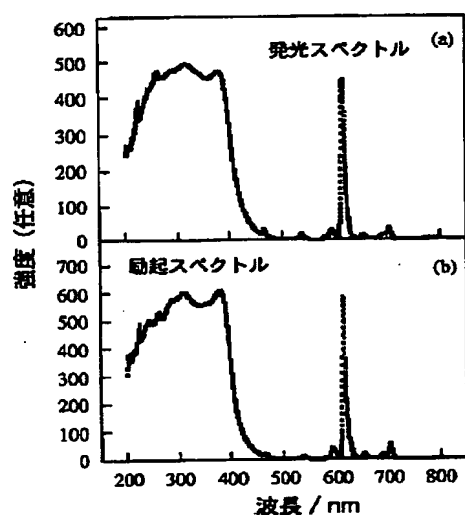
【図1】



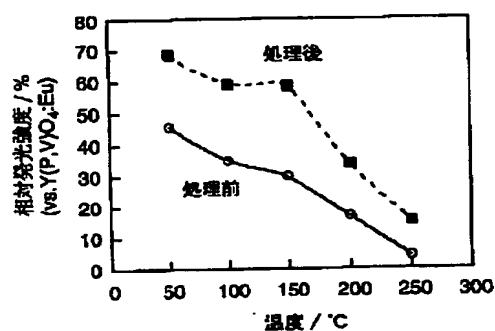
【図2】



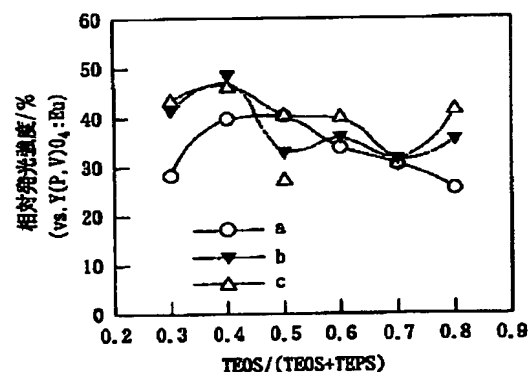
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 S 3/06

H 0 1 S 3/06

B

// C 0 7 D 471/04

1 1 2

C 0 7 D 471/04

1 1 2

C 0 7 F 5/00

C 0 7 F 5/00

D

7/18

7/18

Y